

(論文内容の要旨)

本論文は、超臨界 CO_2 の構造を中性子小角散乱とリバースモンテカルロ法による解析を組み合わせることで、これまで不可能であった分子分布構造の可視化を行い、さらに、導出した分子分布を基に超臨界相における構造について論じた結果をまとめたものであり、6章からなっている。

第1章は序論であり、まず超臨界流体の特徴と今後の工業的な応用の可能性を述べている。その後、これまでの研究により、超臨界相において等温線上に密度ゆらぎが最大となる軌跡(=尾根線)が存在することが示されていることを紹介している。一方で、この尾根線前後で超臨界流体の物性が変化するにもかかわらず、その原因と考えられる構造的な相違をこれまでの散乱実験から導き出すことができていないことを指摘している。そこで、このような分子分布の揺らぎ構造を測定するのに適した中性子小角散乱法について紹介した上で、この測定法から得られるデータをリバースモンテカルロ法により解析することで、これまで求められなかった構造的相違を実験的に明らかにするという研究目的を提示している。

第2章は、中性子散乱の解説であり、中性子散乱の原理から説き起こし、構造が長期周期性を持たないランダム系の物質の散乱関数・構造因子を説明している。更に、上記を踏まえ、密度ゆらぎのある系での一般的な中性子小角散乱の解析手法である Ornstein-Zernike 則を説明している。

第3章は、中性子小角散乱を用いて行った超臨界 CO_2 の構造測定の実験と結果を記している。まず、中性子小角散乱測定用の超臨界セルについて述べた後、使用した中性子小角散乱分光器およびデータ処理法について記述している。次に、超臨界 CO_2 の中性子小角散乱測定の結果を示し、さらに、従来型の Ornstein-Zernike 則を用いた解析を行い、等温線上で相関長・密度ゆらぎの大きさが極値をとる尾根線が存在することを確認している。しかし、同時に従来の解析法で求められる上記の構造パラメータ(相関長・密度ゆらぎの大きさ)では、尾根線を挟んだ領域間(低密度・高密度領域間)の相違を見出すことができず、新たな解析法の必要性を指摘している。

第4章は、リバースモンテカルロ法の小角散乱データ解析への適用と得られた結果に対する考察を行っている。最初に、散乱データを再現する構造を求めるリバースモンテカルロ法について、原理および具体的なアルゴリズムについて述べている。次に、Misawa によって開発された小角散乱用リバースモンテカルロ解析プログラムを用い

て実際の測定データの解析を行い、散乱データを再現する CO_2 分子の実空間分布構造を得ている。一方で、Misawa 法では、空間を格子に分割し、その格子上に分子に配置しているので、解析より得られる 2 体相関関数に格子サイズに応じた振動が現れてしまうことを示している。そこで、格子を必要としない小角散乱用リバースモンテカルロ解析プログラムを作成し、そのプログラムを用いて散乱データを解析することで、人工的な振動項を与えない CO_2 分子分布構造を得ている。次に、得られた分子分布を基に相関長・密度ゆらぎの大きさを求め、従来の Ornstein-Zernike 則から得られる値と一致することを確認している。さらに、分子の実空間分布が得られていることを利用して、リバースモンテカルロ解析を行った解析空間を 1 辺 $16.95\text{\AA}$ の立方体セルに分割し、セル中の分子数密度分布を求めている。その結果、尾根線上では分子数密度が対称(高密度・低密度に対して)になるに対して、尾根線より低密度領域では、平均値より高密度側に分布の裾が伸び、一方、尾根線より高密度領域では、平均値より低密度側に分布の裾が伸びていることを明らかにした。これは Gibbs の自由エネルギーの 3 階微分量である密部分布の歪度が、尾根線より低密度領域では正であり、一方、高密度領域では負であることを示している。以上より、尾根線を境にした構造的相違は、系の密度分布の歪度に現れることを示した。

第 5 章は、応用を目指した超臨界 CO_2 にアルコールを添加した系の構造研究の報告である。最初に、アルコール添加のための超臨界セルの改造点を示し、さらに、中性子散乱における重水素化アルコール・軽水素化アルコールを用いたコントラスト変調法の利点について述べている。次に、散乱測定とその解析結果を述べた後、液体的な領域において密度ゆらぎが減少し、気体的な領域では密度ゆらぎが増加すること、そして密度揺らぎの極大値は定圧側に移動することを明らかにしている。また、この変化が超臨界 CO_2 自身の化学ポテンシャルの増加に由来していることを示している。

第 6 章は結論であり、本論文で得られた成果について要約している。

(論文審査の結果の要旨)

本論文は、超臨界現象を産業へ利用するための基礎研究の一環として、超臨界 CO_2 及びそのエタノール添加系の分子分布構造解析の実験的研究の成果についてまとめたものであり、得られた主な成果は次の通りである。

1. 超臨界 CO_2 状態における種々の特性が CO_2 自身の持つ分子分布構造と密接に結びついていることに着目し、超臨界 CO_2 の分子分布状態を、中性子小角散乱を用いて観察した。
2. 中性子小角散乱のデータを基にし、小角散乱用に改良したリバースモンテカルロ法を用いることにより、超臨界 CO_2 の分子分布構造の可視化を行い、実空間上での CO_2 分子の配列状態、すなわち CO_2 分子のゆらぎを表すことに初めて成功している。
3. 得られた実空間における CO_2 の分子分布構造を詳細に解析した結果、等温線上で密度ゆらぎが最大となる尾根線上を境にして分けられる液体的な領域と気体的な領域の分子分布ゆらぎに相違が見られることを明らかにした。
4. 液体的な領域と気体的な領域の分子分布ゆらぎに相違は Gibbs エネルギーの三階微分量に相当する密度分布関数の歪度の違いとして物理的にとらえることが出来た。
5. 超臨界 CO_2 に共溶媒としてエタノールを添加し、その臨界状態における密度ゆらぎの変化を観察した結果、液体的な領域において密度ゆらぎが減少し、気体的な領域では密度ゆらぎが増加すること、そして密度揺らぎの極大値は定圧側に移動することを明らかにした。また、この変化が超臨界 CO_2 自身の化学ポテンシャルの増加に由来していることを示した。

以上の研究成果は、超臨界 CO_2 を用いた応用技術の展開のみならず、超臨界現象を産業利用に発展させるための重要な基礎情報を与えている。

以上要するに本論文は、超臨界 CO_2 状態における種々の特性が CO_2 自身の持つ分子分布構造と密接に結びついていることに着目し、超臨界 CO_2 の分子分布状態の明らかにする研究で、学術上、實際上寄与するところが少なくない。よって、本論文は博士（工学）の学位論文として価値あるものと認める。また、平成 21 年 4 月 17 日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行った結果、合格と認めた。